

22.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PC

19 JAN 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-214983
[ST. 10/C]: [JP2002-214983]

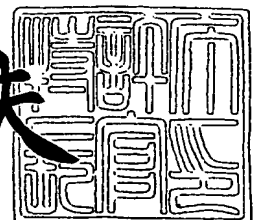
出 願 人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P258

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 小用 広隆

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 常友 啓司

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レーザ加工用ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

吸収したレーザ光エネルギーによるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、組成が次の条件を満たすことを特徴とするレーザ加工用ガラス。

$$60 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{LiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20 \text{ モル\%}$$

ただし、 $5 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$ とする。

【請求項 2】

前記組成が次の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載のレーザ加工用ガラス。

$$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) / (\text{LiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 0.9$$

【請求項 3】

前記組成が次の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のレーザ加工用ガラス。

$$70 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{TiO}_2 \leq 15 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15 \text{ モル\%}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザ光照射によるガラスのレーザ加工に関し、特にレーザ加工に適したガラスの組成に関する。

【0002】

【従来の技術】

レーザ光のエネルギーを用いた材料加工技術は、近年、微細加工の領域に進展しつつある。

マスクパターンを用いた加工技術においては、パターンニング技術の発展やレーザの短波長化により、加工可能な長さがマイクロメートルからさらに短い、ナノメートルの領域に入っている。

他方、レーザを用いた直接加工もレーザ光のパルス幅の短縮化、短波長化を進めた結果、ポリイミド等の有機物や金属の加工においてはマイクロメートルの領域で加工が進められている。

【0003】

また、レーザを用いた穴開けなどの加工は、熱加工からアブレーション加工へと進展している。アブレーションは、きわめて狭いパルス幅のレーザ光を照射することで短時間の内に照射部位の材料を溶融から蒸発にまで移行させる現象である。パルス幅の長短によってビーム照射部位の周辺への熱的影響の程度が異なる。熱拡散が起こる前にビームの照射が終了するような超短パルスレーザを用いた加工では、ほとんど熱影響層が発生しない精密で微細な穴開けが可能になる。

【0004】

しかし、実際の加工に用いられているレーザの多くはパルス幅がナノ秒オーダ以上であり、これでは熱の影響は避けられないので、紫外光による光化学反応を利用している。エキシマレーザ等の短波長のレーザ光は、1光子当たりのエネルギーが大きいために分子骨格を形成している化学結合を切断することができる。

【0005】

上述のように、従来は照射するレーザの波長やパルス幅などを選択することで微細加工を可能にしてきたが、レーザを照射する材料を改良するという観点はあまり検討が進んでいない。光学的応用には透明材料であるガラスの加工が重要であるが、レーザ加工に適したガラスを提供するため、特開平11-217237号公報には、ガラスを銀でイオン交換で導入することにより、レーザの加工しきい値を低減させ、クラックの発生しにくいガラスを提供する技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、多くのアルカリ金属を含むガラスでは、銀イオン交換によって銀イオンを内部に導入できるものの、銀イオンはガラス表面近傍で還元され、ガラス内部への拡散が阻害されるという現象が生じる。このため有効なレーザ加工領域がガラス表面近傍に限られ、ガラス板に貫通孔を開けるなどガラス内部に及ぶ加工は依然として困難である。また、イオン交換速度が遅く、安定にガラス内部までイオンを到達させることが困難であるという問題もあった。

【0007】

また、銀イオン交換により作製したレーザ加工用ガラスはアルカリ金属やアルカリ土類金属を多く含むために、熱膨張係数が大きいという問題があった。レーザ加工においては、レーザ照射部に熱が発生するために、レーザ照射部およびその近傍は熱膨張の差による応力が生じ変形が起こる。熱膨張係数が大きいとレーザの照射中と照射後で加工部の大きさが変化し、加工部の寸法精度が悪化することもある。

【0008】

また、光学素子は通常、温度変化によって生じる寸法変化が小さいことが望ましい。上記のような寸法変化は光学素子の特性変動を引き起こすという問題もある。

上記課題を解決するために、本発明ではガラスを貫通するようなガラス内部にいたるレーザ加工が可能で、かつ従来に比べて熱膨張係数が小さいレーザ加工用ガラスを提供することを目的とする。

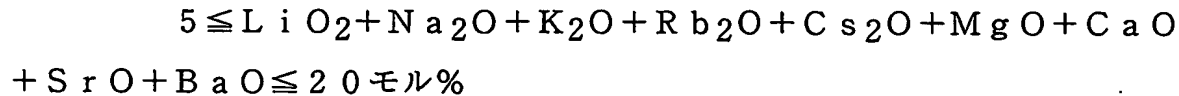
【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の、吸収したレーザ光エネルギーによるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスは、チタンを原子、コロイドまたはイオンの形態で含み、組成が次の条件を満たすことを特徴とする。

$$60 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$$



ただし、 $5 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$ とする。

【0010】

上記の組成のガラスにおいては、 SiO_2 または B_2O_3 はガラスの網目形成酸化物であり、ガラスとしての骨格を形成する。また、修飾酸化物である LiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、または BaO は、ガラスの網目構造を一部破壊するので、高温での粘性を弱めることや粘性の温度傾斜を緩くするために用いられる。

【0011】

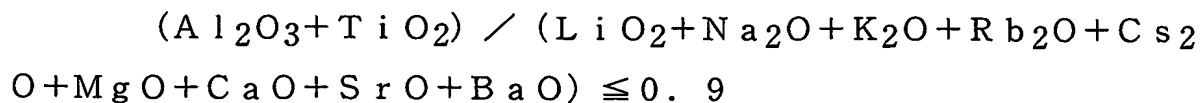
Al_2O_3 または TiO_2 は中間酸化物であり、網目形成酸化物である SiO_2 または B_2O_3 と、修飾酸化物である LiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、または BaO のバランスに応じて、網目形成酸化物としても修飾酸化物としてもガラス中で存在することができる。特に TiO_2 はレーザ加工しきい値を下げるために必要である。

【0012】

また上記の組成のガラスにおいては、網目形成酸化物である SiO_2 または B_2O_3 の成分を多くし、修飾酸化物である LiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、または BaO をできるだけ少なくすることによって熱膨張係数を小さくすることを可能とした。

【0013】

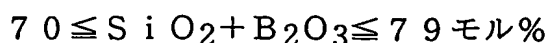
上記組成の範囲内で、



の条件を満たすことが、より均一なガラスを一般的な溶融方法で得るために望ましい。

【0014】

さらに、つぎの範囲



$$10 \leq \text{TiO}_2 \leq 15 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15 \text{ モル\%}$$

を満たす組成が熱膨張係数の低減、レーザ加工性の向上の両方の観点から最も望ましい。

【0015】

レーザ光を吸収した際にガラスの構造の変化もしくは吸収率の変化が生じ、アブレーションあるいは蒸発が生じる。上記本発明の組成のガラスにおいては、その現象が生じさせ加工を行うのに必要なエネルギーが小さく、加工しきい値が低い。また、本発明のレーザ加工用ガラスはイオン交換などによるガラスの改質を行わず、必要な組成を熔融によって得るため均一であり、ガラス表面近傍の加工にとどまらず、ガラス板に貫通孔を開けるなどガラス内部に及ぶ加工も容易に行うことができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の目的は、ガラスのレーザ加工性の改善にあり、さらにその低いエネルギーによる加工が、ガラス表面から内部に渡って行えることにある。そのため、均一なガラスを作製する必要があるが、均一なガラスができるかどうかは、実際に熔融、キャスト、徐冷を行うことによって確かめた。

【0017】

作製するガラスが200gになるように原材料の調合を行い、これを白金のるつぼに移した後に、1500℃程度に昇温した熔融炉に投入し、途中攪拌を行いながら6時間保持した。キャストは鉄板の上にガラスを流し出すことで行い、直ちに約500℃に昇温した徐冷炉に投入し、30分所定の温度に保持した後に16時間かけて室温まで徐冷した。このようにして得られたガラスブロックを一般的な方法で切断研磨し、板状で表面が平滑な実験用レーザ加工用ガラス試料を準備した。

【0018】

レーザ加工によるしきい値は、図1に示す光学系1を用いて測定した。レーザ光10としてはNd:YAGレーザの波長266nmおよび355nmの紫外光

を用いた。このレーザの繰り返し周波数は 20 Hz で、パルス幅は 5 ～ 8 nm である。レーザ光 10 は焦点距離 100 mm のレンズ（図示しない）で集光し、試料ステージ 24 上の試料ホルダ 22 に固定したガラス試料 20 に照射した。照射時間は照射シャッタ 30 で制御し、2 秒とした。

【0019】

レーザ光 10 のエネルギーは照射シャッタ 30 を閉じた状態で、パワーメータ 40 をレーザ光 10 の光路に入れて測定した。このエネルギーをアッテネータ 50 により種々変えて試料に照射し、アブレーションが起こる限界のエネルギーを求め、加工しきい値とした。

【0020】

なお、レーザ光源 12 は高エネルギービームを発生するので、安全確保のため、遠隔操作可能とし、レーザ光源 12 への電源・冷却水供給装置 14 をリモートコントローラ 16 により操作する。特に図示していないが、レーザ光源 12 自身もシャッタを内蔵し、これも遠隔操作が可能である。また試料 20 を透過したレーザ光はビームダンパ 18 で吸収する。

以下、本発明を用いた実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0021】

[実施例]

本発明のレーザ加工用ガラスの実施例 1 ～ 12 の組成は表 1 に示す通りである。各成分の組成は次の範囲にある。

・網目形成酸化物 (SiO_2 、 B_2O_3) : 60.0 ～ 79.0 モル%

・中間酸化物 (Al_2O_3 、 TiO_2) : 5.0 ～ 20.0 モル%

ただし、 TiO_2 は 5.0 ～ 20.0 モル% 含有していることが必須である。

・修飾酸化物 (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO)

: 5.0 ～ 20.0 モル%

本発明のレーザ加工用ガラスは微量の不純物を除いて、実質的に上記の組成物のみからなる。

【0022】

上記の組成に溶解したレーザ加工用ガラス試料に照射エネルギーを変えながら波長 266 nm、355 nm のレーザ光をそれぞれ照射した。この結果、得られた表面加工しきい値を表 1 に示す。

両波長の場合とも、TiO₂の濃度が増大するほど、加工しきい値が顕著に減少していることがわかる。しかし網目形成酸化物や修飾酸化物の組成にはほとんど依存しない。

【0023】

図 2 は発明者らが試験した各種組成について、Al₂O₃と TiO₂の総量と Na₂O の量の関係をプロットし、各組成のガラス化状態を示している。図より Na₂O に代表される修飾酸化物の量を少なくし過ぎると分相、失透が発生してしまうため、均一なガラスが作製できなくなることがわかる。すなわち、図 2 に示すように、均一なガラスを作製するためには、

$$(Al_2O_3 + TiO_2) / (Li_2O + Na_2O + K_2O + Rb_2O + Cs_2O + MgO + CaO + SrO + BaO) \leq 0.9 \quad (1)$$

の関係が成り立たなくてはならない。

上記のように、レーザによる加工しきい値を下げるためには、TiO₂を多く含ませることが必要だが、その場合、(1) の条件を満たすためには修飾酸化物の濃度を増加させる必要がある。しかし、修飾酸化物の濃度を増加させると、一般に熱膨張係数は大きくなるので、加工しきい値を下げることに熱膨張係数を下げることはトレードオフの関係になっていることがわかる。

【0024】

[比較例]

比較例 1 は通常の窓ガラスなどに用いられる、いわゆるソーダライムガラスである。実施例と同様に加工しきい値を求めると、レーザ光の波長が 266 nm の時の最大パワー 1.10 W、レーザ光の波長が 355 nm の時の最大パワー 2.10 W のどちらにおいても、アブレーションもしくは蒸発を起こさず、試料に変化はなかった。中間酸化物の TiO₂ または Al₂O₃ の濃度が極めて低いかもしれない含まない組成では加工しきい値は極めて高くなる。

【0025】

比較例 2 は表 1 に示すように、中間酸化物の TiO_2 と修飾酸化物の Na_2O をともに 20 モル% を越える高濃度で含む材料である。実施例と同様に加工しきい値を求めると、レーザ光の波長が 266 nm で 15 mW、レーザ光の波長が 355 nm で 200 mW と極めて低い値であった。しかし、実施例の組成のガラスの熱膨張係数が $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より小さくなっているのに対して、本比較例の組成のガラスでは熱膨張係数が $118 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ と大きくなっている。

【0026】

以上の実施例と比較例を勘案すると、熱膨張係数ができるだけ小さく、かつ加工しきい値が低いガラスとしては、実施例 11、12 に代表される組成、すなわち (1) の条件を満たしたうえで次の範囲の組成がもっとも好ましいことがわかる。

$$70 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{TiO}_2 \leq 15 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15 \text{ モル\%}$$

【0027】

【表 1】

成分(モル%)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
SiO ₂	60	60	60	60	60	60	60
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
TiO ₂	10	20	20	20	20	10	20
Al ₂ O ₃	10	0	0	0	0	10	0
Na ₂ O	10	20	15	15	15	15	15
Li ₂ O	0	0	5	0	0	0	0
K ₂ O	0	0	0	5	0	0	0
MgO	0	0	0	0	5	0	0
CaO	0	0	0	0	0	5	0
SrO	0	0	0	0	0	0	5
BaO	10	0	0	0	0	0	0
計	100	100	100	100	100	100	100
加工しきい値(mW)							
波長:266nm	60	25	25	25	25	25	25
波長:355nm	500	300	300	300	300	300	300
熱膨張係数(°C ⁻¹)	82	97	94	99	86	89	90

成分(モル%)	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2
SiO ₂	60	60	60	60	65	72	37.5
B ₂ O ₃	0	0	10	10	10	0	12.5
TiO ₂	20	20	10	15	12.5	0	25
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0.9	0
Na ₂ O	15	10	10	15	12.5	12.7	25
Li ₂ O	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	6	0
CaO	0	0	0	0	0	8.4	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	5	10	10	0	0	0	0
計	100	100	100	100	100	100	100
加工しきい値(mW)							
波長:266nm	25	25	60	30	30	-	15
波長:355nm	300	300	500	400	400	-	200
熱膨張係数(°C ⁻¹)	91	87	82	75	64	-	118

【0028】

【発明の効果】

本発明により、レーザ加工しきい値が低く、かつ熱膨張係数の小さいレーザ加工用ガラスを提供できる。すなわち、本発明のレーザ加工用ガラスは、加工に必要なレーザ光エネルギーが少なく済み、かつ熱による影響が少ないため、より精密な加工をすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 レーザ加工しきい値測定用光学系を示す模式図である。

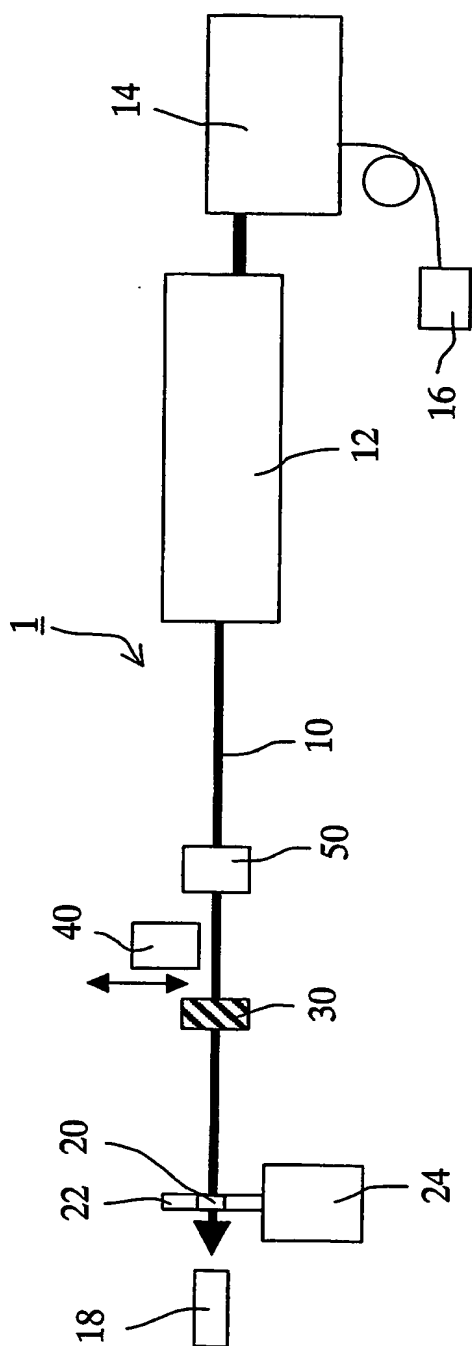
【図 2】 均一なガラスが作製できる組成範囲を示す図である。

【符号の説明】

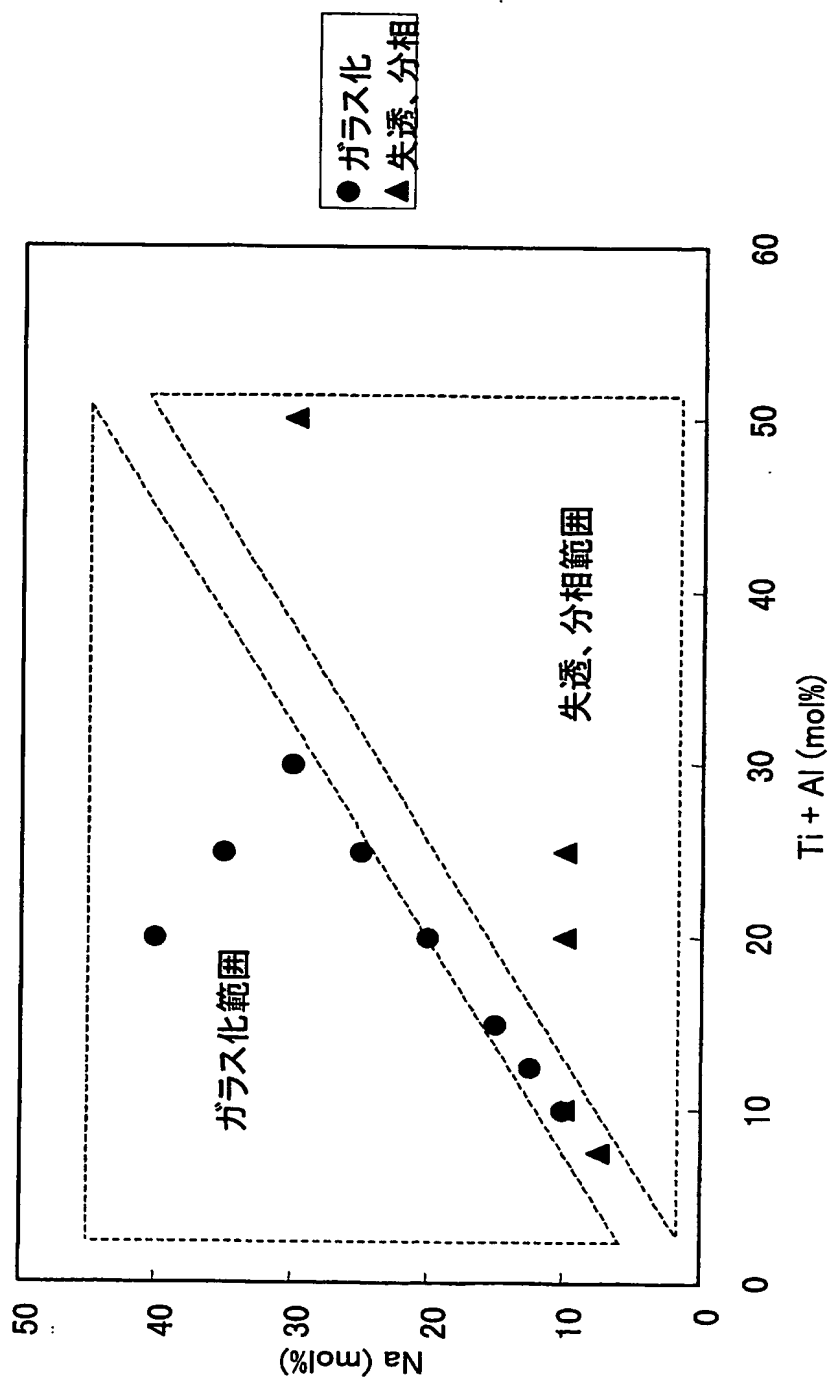
- 1 0 レーザ光
- 1 2 レーザ光源
- 2 0 ガラス試料
- 2 2 試料ホルダ
- 2 4 試料ステージ
- 3 0 照射シャッタ
- 4 0 パワーメータ
- 5 0 アッテネータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸収したレーザ光エネルギーによるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工でガラスを貫通するようなガラス内部にいたる加工が行え、かつ熱膨張係数が小さく、精密な加工が可能なレーザ加工用ガラスを提供する。

【解決手段】 本発明のレーザ加工用ガラスは、チタンを原子、コロイドまたはイオンの形態で含み、次のような範囲の組成を有する。すなわち、網目形成酸化物 (SiO_2 、 B_2O_3) の総量が 60～79 モル%、中間酸化物 (Al_2O_3 、 TiO_2) の総量が 5～20 モル%、修飾酸化物 (LiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO) の総量が 5～20 モル%の範囲とする。ただし、 TiO_2 は 5～20 モル%の範囲で含有することが必須である。また、中間酸化物の総量は修飾酸化物の総量の 90% 以下とすることが望ましい。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-214983
受付番号	50201087737
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 7月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 1 4 9 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 0 8]

- | | |
|----------|-----------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 |
| 氏 名 | 日本板硝子株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 |
| 氏 名 | 日本板硝子株式会社 |